I.

Zur Kenntniss der Phenoljodide.

II.

Ueber oxalsaure Doppelsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Nicolas Pickersgill

aus Moskau (Russland).

Aachen.

Druck von F. Keppler.

1893.

I.

Zur Kenntniss der Phenoljodide.

II.

Ueber oxalsaure Doppelsalze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde.

Vorgelegt

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

von

Nicolas Pickersgill

aus Moskau (Russland).

Aachen.

Druck von F. Keppler.

1893.

Seinem Bruder

Woldemar

gewidmet

vom Verfasser.

Ein Theil der vorliegenden Arbeiten wurde in den „Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft“ veröffentlicht und zwar:

I. Jahrgang XXIII, Seite 2761, eine Mittheilung unter dem Titel: „Ueber Reductionsproducte jodirter Phenole.“

II. Jahrgang XXIV, Seite 2324: „Ueber die Ursache des Auftretens der grünen Farbe bei der Elektrolyse oxalsaurer Cobaltsalze.“

Die vorliegenden beiden Arbeiten sind im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. A. Classen an der Kgl. Techn. Hochschule zu Aachen auf Veranlassung und unter Leitung der Herren Dr. J. Messinger und Dr. F. Kehrmann ausgeführt worden.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. Classen für sein Interesse an den Arbeiten und den Herren Dr. Messinger und Dr. Kehrmann für die mir freundlichst gegebenen Rathschläge bei Ausführung der Arbeit meinen besten Dank auszusprechen.

Nicolas Pickersgill.

Basel, im Juni 1892.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0137

Zur Kenntniss der Phenoljodide.

J. Messinger und G. Vortmann[1]) haben gefunden, dass eine Lösung von Jod in Jodkalium im Ueberschusse zu einer alkalischen Phenollösung gesetzt, beim Erwärmen auf 50—60° einen dunkelrothen nicht krystallinischen Niederschlag ausscheidet. Verfährt man aber in der Weise, dass zu einer überschüssigen alkalischen Phenollösung portionenweise eine Jod-Jodkaliumlösung zugesetzt wird, so trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines Gemenges von Monojodphenol und Phenol, ohne dass die Bildung des rothen Körpers bemerkbar wird. Analoge Substanzen entstehen, wenn man an Stelle von Phenol die Kresole, Thymol, die Naphtole, Resorcin, Salicylsäure u. s. w., also im allgemeinen substituirte Phenole zur Anwendung bringt. Die Natur dieser Substanzen ist bis heute noch nicht erkannt worden, obwohl viele Versuche gemacht worden sind, um die Structur derselben zu ermitteln. Von den Jodsubstitutionsproducten der Phenole sind die neuen Körper gänzlich verschieden.

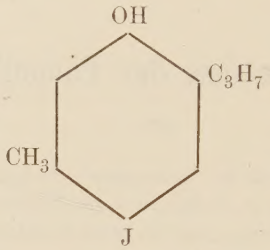
Während die jodsubstituirten Phenole farblos und krystallinisch sind, sich in Alkalien leicht lösen und mit Wasserdampf flüchtig sind, sind die neuen Substanzen in verdünnten Alkalien unlösliche, intensiv gefärbte, mit Wasserdampf nicht flüchtige, amorphe Niederschläge.

Auch von den von Zincke untersuchten Ketochloriden und Ketobromiden sind die Körper durchaus verschieden, so dass dieselben auch nicht die bis jetzt noch unbekannten Ketojodide sein können.

Messinger und Vortmann nehmen als wahrscheinlich an, dass hier wirkliche Jodoxylderivate vorliegen, also Phenole, in denen das Hydroxylwasserstoffatom durch Jod ersetzt ist. Da aber diese Verbindungen ausnahmslos mehr als ein Atom Jod enthalten, so muss man annehmen, dass wenigstens ein Theil des Jods in diesen Verbindungen den Kernwasserstoff ersetzt hat. Der direkte Beweis, dass das aus Thymol erhaltene

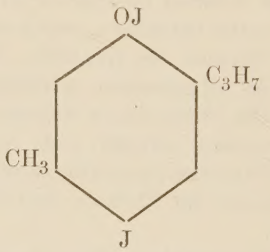
[1]) Ber. XXII. 2312.

Jodid wenigstens einen Theil des Jods an Stelle von Kernwasserstoff enthält, ist dadurch erbracht, dass das Monojodthymol von Willgerodt,[1]) welches folgende Structur hat, durch Jod-



jodkalium in dasselbe Jodid übergeführt wird, wie das Thymol selbst.

Das Thymoljodid konnte danach die folgende Structur besitzen:



Dagegen spricht aber die Beobachtung, welche Dr. Messinger gemacht hat, dass durch Reduction des Thymoljodids mit Zinkstaub und Alkali nicht Thymol, sondern ein Körper entstand, welcher nach vorläufigen Versuchen möglicher Weise identisch mit dem von Dianin[2]) dargestellten Dithymol sein könnte. Um das aus dem Thymoljodid erhaltene Reductionsproduct eventuell mit dem Dianin'schen Dithymol sicher indentificiren zu können, mussten grössere Mengen des Productes dargestellt werden, so wie auch einige der Derivate etwas eingehender untersucht werden.

Ich habe mich auf Veranlassung des Herrn Dr. Messinger dieser Aufgabe unterzogen und will die erhaltenen Resultate im Folgenden beschreiben.

---

[1]) Journ. pract. Chem. II. 37; 446. 39; 289.
[2]) Journ. russ. chem. Ges. XIV. 135.

Zur Darstellung des Thymoljodids wurde zu einer stark verdünnten Lösung von 1 Mol. Thymol in 3—4 Mol. Kaliumhydroxyd langsam unter Umrühren eine Lösung von Jod in Jodkalium so lange hinzugesetzt, als sich der entstehende rothe, flockige Niederschlag noch vermehrte. Der erhaltene Niederschlag wurde nach dem Absaugen und gutem Auswaschen mit Wasser, auf einem Thonteller getrocknet.

Beim Aufbewahren in feuchtem Zustande verliert das rothe Thymoljodid allmählich die rothe Farbe und wird gelb. Dass diese Farbenänderung durch eine chemische Veränderung verursacht wird, ist möglich, aber nicht bewiesen, da sowohl das rothe, wie auch das gelbe Thymoljodid bei der Reduction eine und dieselbe Verbindung liefern Das rothe Thymoljodid schmilzt unter Jod-Abgabe gegen 110° und riecht immer etwas nach Jod, indem es allmählich gelb wird. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, in Aether und Chloroform leicht auflöslich. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung, bleibt es als amorphe rothe Masse zurück. Beim Kochen mit Wasser wird es unter Jodabgabe gelb, ebenso beim Kochen mit verdünnter Kalilauge oder bei Berührung mit verdünnten Lösungen von Reductionsmitteln, wie Schwefeldioxyd, Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat. Das gelb gewordene Thymoljodid ist ebenfalls ein amorpher geruchloser Körper, welcher bei 165° schmilzt und sich zu Lösungsmitteln verhält wie das rothe Jodid.

Reduction von Thymoljodid mit Zinkstaub und alkoholischem Kali.

30—50 gr. gelben oder rothen Thymoljodids wurden in Aether gelöst, zu der aetherischen Lösung alkoholisches Kali gesetzt und nun in kleinen Portionen Zinkstaub hinzugefügt, da die anfangs sehr heftige Reaction leicht ein Ueberschäumen hervorruft, wenn zu viel Zinkstaub auf ein Mal genommen wird.

Wenn die Einwirkung nachlässt, setzt man einen Ueberschuss von Zinkstaub hinzu und kocht unter Anwendung eines

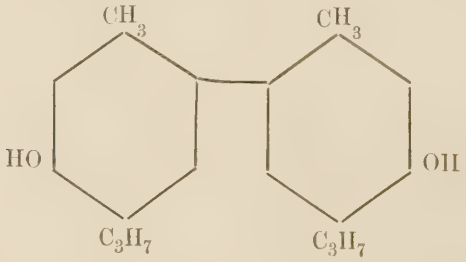
Rückflusskühlers wenigstens zwei Tage auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten vom Zinkstaub abfiltrirte alkoholische Lösung wird unter zeitweiser Zugabe von Wasser auf dem Wasserbade eingedampft, bis sich eine harzige Schichte auf der Oberfläche bildet. Die davon abfiltrirte Lösung scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure einen sehr voluminösen flockigen braungefärbten Niederschlag aus, welcher sich leicht zu einem Klumpen zusammenballt.

Das anfänglich ausgeschiedene Harz wurde in Alkohol gelöst, worauf auf Wasserzusatz ein ähnlicher flockiger Niederschlag entstand. Da sowohl das Harz, wie auch der durch Schwefelsäure ausgeschiedene Niederschlag beträchtliche Mengen des unten beschriebenen Reductionsproducts enthalten, wurden dieselben vereinigt, mit Wasser vollständig ausgewaschen und mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, wobei ein Theil, der wohl aus nicht reducirtem Jodid bestand, ungelöst blieb. Aus dem alkoholischen Filtrat fällt durch verdünnte Schwefelsäure ein schon ziemlich hellgefärbter Niederschlag aus. Da derselbe deutlich nach Thymol roch, wurde so lange Wasserdampf durchgeleitet, bis sämmtliches Thymol übergegangen war; es war nur in Spuren vorhanden.

Das im Destillationskolben zurückgebliebene Product wurde abfiltrirt, in Alkohol gelöst, diese Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht, filtrirt und mit viel Wasser gefällt. Das Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wurde 2—3 Mal wiederholt, wobei die Substanz ziemlich weiss wurde.

Das so gereinigte Product wurde schliesslich aus wässerigem Alkohol oder verdünnter Essigsäure umkrystallisirt, aus welchen Lösungsmitteln sich die Verbindung in kleinen weissen Nädelchen ausscheidet, welche bei 160° schmelzen.

Diese Eigenschaften so wie die Resultate der Analyse erwiesen, dass das von Dianin früher erhaltene Dithymol vorliegt, von der sehr wahrscheinlichen Formel:



Analysen:

0,2850 g. lufttrockene Substanz ergaben 0,7920 g. Kohlendioxyd und 0,2280 g. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$		Gefunden:
C	75,94	75,79 pCt.
H	8,86	8,88 „

Das lufttrockene Dithymol wurde bei 100° getrocknet; aus dem Gewichtsverlust wurde das Krystallwasser bestimmt.
I. 0,3139 g. lufttrockene Substanz ergab 0,0185 g. Wasser.
II. 0,8715 g. lufttrockene Substanz ergab 0,0537 g. Wasser.

Berechnet für $C_{20}H_{26}O_2 + H_2O$		Gefunden:	
		I	II
H_2O	5,73	5,92	6,16 pCt.

0,1001 g. bei 100° getrocknete Substanz ergaben nach Messinger Methode 0,2950 g. CO_2.

Berechnet für $C_{20}H_{26}O_2$		Gefunden:
C	80,53	80,37 pCt.

Um den Körper etwas besser zu charakterisieren, habe ich einige Derivate desselben dargestellt.

Benzoylester des Dithymols.

Dasselbe lässt sich leicht nach der Schotten-Baumann'schen Methode durch Schütteln der Lösung des Dithymols in 10 pCt. Natronlauge mit Benzoylchlorid erhalten. Der sich ausscheidende weisse Niederschlag wird einige Male aus Benzol auskrystallisirt. Man erhält so weisse, dicke, tafelförmige Krystalle, welche bei 209° — 210° schmelzen.

Der Ester ist leicht löslich in Benzol, Chloroform; unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, Aether und Ligroïn.

I. 0,1532 g. Substanz ergaben 0,4521 g. Kohlendioxyd und 0,0950 g. Wasser.

II. 0,1910 g. Substanz ergaben nach Messinger 0,5649 g. Kohlendioxyd.

Berechnet für $C_{34}H_{34}O_4$		Gefunden:		
		I	II	
C	80,63	80,48	80,66	pCt.
H	6,71	6,88	—	„

Acetylester des Dithymols.

Derselbe entsteht leicht durch kurzes Kochen des Dithymols mit Essigsäureanhydrid.

Die nach dem Verdampfen des überschüssigen Anhydrids zurückbleibende ölige Masse wurde in warmem verdünntem Alkohol aufgelöst; beim Erkalten erhält man flache farblose Nädelchen, welche bei 113° — 114° schmelzen und in Alkohol, Aether, Eisessig, Benzol, Chloroform u. s. w. leicht löslich sind.

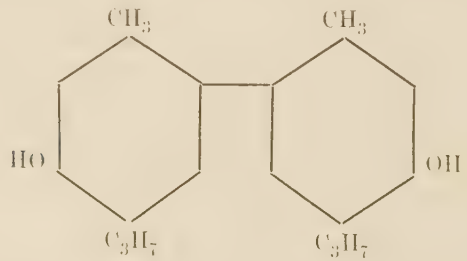
I. 0,2500 g. Substanz lieferten 0,6892 g. Kohlendioxyd und 0,1800 g. Wasser.

II. 0,3272 g. Substanz lieferten nach Messinger 0,9017 g. Kohlendioxyd.

III. 0,2325 g. Substanz lieferten nach Messinger 0,6422 g. Kohlendioxyd.

Berechnet für $C_{24}H_{30}O_4$		Gefunden:			
		I	II	III	
C	75,39	75,18	75,16	75,33	pCt.
H	7,85	8,00	—	—	„

Falls in dem Dithymol die Parastellen zu den Hydroxylen frei waren, konnte man erwarten durch Einwirkung von salpetriger Säure daraus ein Mono- und Dinitroso-Derivat zu erhalten; falls aber die Constitution des Dithymols folgende war:



wäre die Bildung eines Nitrosoderivats nicht wahrscheinlich. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt.

Eine mit Wasser stark verdünnte alkalische Lösung des Dithymols wurde mit berechneter Menge Kaliumnitrit versetzt und mit Schwefelsäure angesäuert. Der ausgeschiedene flockige

gelbe Niederschlag wurde wiederholt aus wässrigem Alkohol auskrystallisirt, wobei sich zeigte, dass derselbe grösstentheils aus unverändertem Dithymol bestand, welchem geringe Spuren eines stark gelb gefärbten Körpers, wahrscheinlich eines Nitrokörpers, beigemengt waren.

Der negative Ausfall dieses Versuches spricht sehr zu Gunsten derjenigen Formel des Dithymols, in welcher zwei, in Parastellung zu den Hydroxylen stehende Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.

Ueber oxalsaure Doppelsalze.

Die Oxalsäure ist, wie wenig andere organische Säuren, zur Doppelsalzbildung befähigt, und man kennt bereits eine überaus grosse Anzahl derartiger Salze, welche meist gut krystallisiren und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen.

Von den vielen hierher gehörenden Salzreihen ist besonders eine durch Krystallisationsvermögen, Beständigkeit und vor Allem durch charakteristische Krystallform ausgezeichnet. Es ist dies eine Reihe von Doppelsalzen, welche aus dem neutralen Oxalat eines Alkali oder Erdalkalimetalls einerseits und dem normalen Oxalat einer der folgenden Sesquioxyde, nähmlich: Al_2O_3; Cr_2O_3; Co_2O_3; Fe_2O_3; Mn_2O_3 andererseits bestehen. Hierhergehörige Salze, welche bereits früher dargestellt und auch krystallographisch untersucht wurden, sind folgende:

$3\ (NH_4)_2\ C_2O_4 + Al_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O.$
Farblose monokline Krystalle: Rammelsberg, Krys. phys. Chem. 1882. 2. 57.

$3\ (K_2C_2O_4) + Cr_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O.$
Dunkelblaue monokline Säulen; und das entsprechende Ammoniumsalz: Rammelsberg, l. c. 59.

$3\ (Na_2C_2O_4) + Cr_2\ (C_2O_4)_3 + 9\ H_2O.$
Blaue monokline Tafeln.

$3\ (CaC_2O_4) + Cr_2\ (C_2O_4)_3 + 18\ H_2O.$
Rothe Blätter.

Den genannten Chromsalzen entsprechen ganz analoge Eisenverbindungen, z. B.:

$3\ (K_2C_2O_4) + Fe_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O.$
Grüne monokline Krystalle; und das entsprechende Ammoniumsalz, ebenfalls monoklin: Rammelsberg, l. c. 58.

$3\ (Na_2C_2O_4) + Fe_2\ (C_2O_4)_3 + 9\ H_2O.$
Rammelsberg, l. c. 59.

$3\ (SrC_2O_4) + Fe_2\ (C_2O_4)_3 + 18\ H_2O.$

Von hierher gehörenden Manganoxydverbindungen ist erst eine bekannt, nämlich das Salz $3\ (K_2C_2O_4) + Mn_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O$. Kehrmann, Ber. XX., 1594.

Von Cobaltverbindungen dagegen zwei, nämlich:
$3\ (K_2C_2O_4) + Co_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O$.
Kehrmann, Ber. XIX., 2324; und das entsprechende Ammoniumsalz: Hugh Marshall, Journ. of the chemical Society 1891. **59**. 760.

Ausser diesen schon beschriebenen Salzen lassen sich aber eine grosse Anzahl anderer bisher nicht bekannter Salze darstellen, welche aus zwei verschiedenen Alkalioxalaten und einem Oxalat der Eisengruppe bestehen, und welche ich im Folgenden beschreiben will.

Dr. Kehrmann hat beobachtet, dass aus einer mit Kochsalz versetzten Lösung des bereits genannten monoklinen Kalium-Eisenoxydoxalats, welches zuerst von Mitscherlich erhalten wurde, unter Umständen sich gut ausgebildete dunkelgrüne Oktaëder ausscheiden. Von der Voraussetzung ausgehend, dass dieses Salz aus dem Kaliumsalz wohl durch theilweisen Ersatz des Kalium durch Natrium entstanden sein könne, untersuchte er auch das Verhalten des Kaliumchromoxydoxalats und des Kaliumaluminiumoxalats gegen Kochsalz. Auch hier wurde die Bildung anscheinend regulär krystallisirender Salze beobachtet.

Ich habe auf Veranlassung vom Herrn Dr. Kehrmann diese Verhältnisse eingehend untersucht.

Eisendoppelsalze.

Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung von dem bekannten grünen Doppelsalz der Formel: $3\ (K_2\ C_2\ O_4) + Fe_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O$ mit einer concentrirten Kochsalzlösung und dampft auf dem Wasserbade ein, bis sich Krystalle auszuscheiden beginnen, so krystallisirt während des Erkaltens eine grosse Quantität grüner, oktaëdrischer, harter Krystalle aus. Zur Reindarstellung dieses Salzes wurden die ausgeschiedenen Krystalle, nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser, in der eben hinreichenden Menge kochenden Wassers gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade so lange verdampft, bis sich wieder eine grössere Quantität derselben Krystalle ausgeschieden hatte.

Dieselben wurden sofort nach dem Erkalten von der Mutterlauge getrennt, nochmals in derselben Weise gelöst und zur Ausscheidung gebracht.

Nur so gelingt es eine Zersetzung des Salzes beim Umkrystallisiren zu verhindern. Lässt man dagegen die heissgesättigte Lösung der Krystalle in reinem Wasser langsam

erkalten und nachher noch einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so lösen sich die aus der noch warmen Flüssigkeit zuerst ausgeschiedenen Oktaëder allmählich wieder auf, indem sich an ihrer Stelle die monoklinen Krystalle des Kaliumeisensalzes ausscheiden, während das Natriumeisensalz in der Lösung bleibt.

Die Analyse des vollkommen durch Krystallisation gereinigten Salzes wurde folgendermaassen ausgeführt.

a) Die Bestimmung des Eisens wurde in einigen Präparaten durch Elektrolyse, in andern, nach Zerstörung der Oxalsäure durch Eindampfen mit conc. Schwefelsäure, durch Fällen als Hydroxyd vorgenommen.

Berechnet für $Na_2K_4(C_2O_4)_3 + Fe_2(C_2O_4)_3$ Fe 13,29 pCt.

Gefunden:

I. Elektrolytisch.

Angew. Substanz.	Fe in Gr.	Fe in pCt.
1,1568 g.	0,1508	13,03
0,8300 „	0,1083	13,04
0,2783 „	0,0375	13,41
0,7952 „	0,1030	12,95

II. Gewichtsanal.

Angew. Subst.	Fe_2O_3 in Gr.	Fe in Gr.	Fe in pCt.
0,5348 g.	0,1022	0,071547	13,37
0,7156 „	0,1358	0,095070	13,28
0,7883 „	0,1454	0,101790	12,91
0,5648 „	0,1133	0,079318	13,51

b) Die Oxalsäurebestimmung wurde durch Titration der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Salzes mit Permanganat bewirkt.

Berechnet für $Na_2K_4(C_2O_4)_3 + Fe_2(C_2O_4)_3$ C_2O_4 62,56 pCt.

1 ccm $KMnO_4$ = 0,00339239 Gr. C_2O_4.

Angew. Subst.	$KMnO_4$ ccm.	C_2O_4 in Gr.	C_2O_4 in pCt.
0,1497 g.	27,55	0,093460	62,43
0,5648 „	103,40	0,350673	62,08
0,7883 „	144,00	0,488504	61,97
0,3175 „	57,80	0,196080	61,77

c) Die Bestimmung der Alkalien wurde in den Filtraten von der elektrolytischen Abscheidung des Eisens in folgender Weise vorgenommen. Die zur Zerstörung gebildeter Salpetersäure mit Chlorwasserstoffsäure in einer Porzellanschale wiederholt zur Trockne eingedampfte Lösung wurde in eine Platinschale filtrirt, abgedampft und im Luftbad getrocknet; alsdann zur Zerstörung der Oxalsäure schwach geglüht, der Glührückstand in Wasser gelöst, nochmals mit Salzsäure angesäuert, zur Trockne gebracht und die Alkalien als Chloride gewogen. Das Verhältniss von Kalium zu Natrium wurde durch Bestimmung des Chlorgehalts der gewogenen Chloride festgestellt.

Berechnet für $Na_2K_4(C_2O_4)_3 + Fe_2(C_2O_4)_3$.
K 18,57 pCt.
Na 5,47 pCt.

Agw. Subst.	KCl+NaCl	AgCl	K in pCt.	Na in pCt.
1,0275 g.	0,5056 g.	1,0482 g.	18,45	5,52
0,9754 „	0,4795 „	0,9930 „	18,59	5,39

Das Salz ist wasserfrei und entspricht der Formel:
$2(K_2C_2O_4) + Na_2C_2O_4 + Fe_2(C_2O_4)_3$.
Man kann sie auch halbiren und folgendermaassen schreiben:
$K_2NaFe(C_2O_4)_3$.

Das Salz bildet in kaltem Wasser etwas schwierig, in heissem sehr leicht lösliche, in Alkohol unlösliche, lebhaft smaragdgrün gefärbte, meist sehr scharf und rundum ausgebildete Krystalle des regulären Systems.

Wie mir Dr. Kehrmann mittheilt, erhält man ähnliche regulär krystallisirende Salze, wenn man das Kaliumsalz statt mit Chlornatrium mit Chlorlithium oder Chlorammonium behandelt.

Ich habe dieselben indessen nicht analysirt.

Aluminiumdoppelsalze.

1. Kaliumdoppelsalz.

Da sich bisher in der Litteratur kein Kalium-Aluminium-Doppelsalz verzeichnet findet, welches dem bekannten Eisendoppelsalz in der Zusammensetzung entspricht, also die Formel $3(K_2C_2O_4) + Al_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$ besitzt, so habe ich zunächst Versuche zur Darstellung dieses Salzes angestellt. Man erhält dasselbe leicht, wenn man eine bestimmte Menge

Oxalsäure in zwei gleiche Theile theilt, den einen mit der berechneten Menge Thonerde, den anderen mit Kaliumcarbonat neutralisirt, beide Lösungen zusammengiesst und die bis zur geeigneten Concentration eingedampfte Flüssigkeit krystallisiren lässt.

Man erhält das Salz in grossen, farblosen, durchsichtigen, gut ausgebildeten, monoklinen Prismen, welche isomorph mit dem bereits bekannten Chromoxydsalz gleicher Constitution sind. Es sind meistens vierseitige Säulen, welche durch verschiedene Endflächen begrenzt sind. Die Analyse des Salzes wurde folgendermaassen ausgeführt.

a. Die Oxalsäure wurde mit Permanganat titrirt.

Ber. für $3\,(K_2C_2O_4) + Al_2\,(C_2O_4)_3 + 6\,H_2O$. C_2O_4 57,08 pCt.

Angew. Subst.	$KMnO_4$ ccm.	C_2O_4 in Gr.	C_2O_4 in pCt.
0,1575 g.	18,0	0,089838	57,04
0,2022 „	23,2	0,115791	57,26

1 ccm. $KMnO_4$ 0,004991 g. C_2O_4.

b. Die Thonerde wurde durch Elektrolyse ausgeschieden.

Ber. für Al 5,86 pCt.

Angew. Subst.	Al_2O_3 in Gr.	Al in Gr.	Al in pCt.
1,0948 g.	0,1212	0,06429	5,87

c. Das Kalium wurde im Filtrat der Thonerde als Chlorkalium bestimmt. Ber. für K 25,38 pCt.

Angew. Subst.	KCl in Gr.	K in Gr.	K in pCt.
1,0948 g.	0,5280	0,2767	25,21

d Das Wasser wurde im Chlorcalciumrohr gewogen.

Ber. für H_2O 11,67 pCt.

Angew. Subst.	H_2O in Gr.	H_2O in pCt.
1,0498 g.	0,1245	11,86
0,6718 „	0,0795	11,83

2. Kalium-Natrium-Doppelsalz.

Wenn man versucht aus dem Kalium-Aluminium-Doppelsalz durch Eindampfen mit Chlornatrium zu einem entsprechend zusammengesetzten Doppelsalz zu gelangen, wie dasjenige, welches man aus dem Kalium-Eisensalz und Chlornatrium erhält, so bekommt man statt dessen ein anderes Salz, welches reguläre hemiedrische Krystalle von der Formel $K_2C_2O_4 + 2\ (Na_2C_2O_4) + Al_2\ (C_2O_4)_3 + 8\ H_2O$ bildet.

Zur Darstellung des Salzes wurde, nachdem dessen Zusammensetzung festgestellt worden war, folgendermaassen verfahren.

200 Gr. Oxalsäure wurden in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit der berechneten Menge Thonerde neutralisirt, zwei Drittel von der anderen mit Natriumcarbonat und ein Drittel mit Kaliumcarbonat neutralisirt und die gemischte Lösung zur Krystallisation eingedampft.

Von dem sich gewöhnlich zuerst ausscheidenden Natriumoxalat wird die Lösung nach dem Erkalten abfiltrirt und scheidet bei richtiger Concentration grosse, oft sehr gut ausgebildete, farblose, durchsichtige Pyramidentetraëder ab.

Um das Salz analysenrein zu erhalten wurde es wiederholt aus lauwarmen Wasser umkrystallisirt.

Die Analyse wurde in derselben Weise ausgeführt wie beim Kaliumdoppelsalz angegeben ist.

Das Verhältniss von Kalium und Natrium wurde so, wie beim Kalium-Natrium-Eisendoppelsalz angegeben worden ist, bestimmt.

a) Oxalsäure-Bestimmung.

Ber. für $Al_2\ (C_2O_4)_3 + K_2Na_4\ (C_2O_4)_3 + 8\ H_2O$.
C_2O_4 58,86 pCt.

Angew. Subst.	$KMnO_4$ ccm.	C_2O_4 in Gr.	C_2O_4 in pCt.
0,4570 g.	54,5	0,268540	58,30
0,4495 „	53,65	0,263260	58,56
0,2928 „	35,0	0,171745	58,65
0,4780 „	57,1	0,280189	58,62

1 ccm $KMnO_4$ = 0,004907 g. C_2O_4.

b) Aluminium-Bestimmung.

Al theoretisch 6,04 pCt.

Angew. Subst.	Al_2O_3 in Gr.	Al in Gr.	Al in pCt.
1,0270 g.	0,1217	0,064549	6,28
1,0689 „	0,1282	0,067997	6,36
1,2990 „	0,1517	0,080462	6,19
1,3158 „	0,1564	0,082897	6,30

c) Kalium- und Natrium-Bestimmung.

K theoretisch 8,72 pCt.
Na „ 10,28 „

Agw. Subst.	KCl+NaCl.	AgCl.	K in pCt.	Na in pCt.
0,8825 g.	0,3592 g.	0,8000 g.	9,00	9,22
1,2406 „	0,5306 „	1,1888 „	8,92	10,14

d) Wasser-Bestimmung.

Da sich das Salz bei 100° nicht vollkommen entwässern liess (gefunden wurde 15,26 und 15,27 pCt. statt theoretisch 16,09 pCt.) so wurde das Krystallwasser in allen Fällen durch directes Wägen des Wassers im Chlorcalciumrohr bestimmt.

Angew. Subst.	Wasser in Gr.	Wasser in pCt.
0,9465 g.	0,1515	16,01
0,7595 „	0,1225	16,13
0,8388 „	0,1344	16,02
1,0690 „	0,1690	15,81
1,0928 „	0,1625	16,20

Chromoxyddoppelsalze.

Ein Kalium-Chromoxydoxalat von der Formel $3\,(K_2C_2O_4) + Cr_2\,(C_2O_4)_3 + 6\,H_2O$ ist bereits lange bekannt und auf verschiedene Weise erhalten worden.

Ich habe es nach folgendem Verfahren dargestellt. Zu einer wässrigen Lösung von 300 g. Oxalsäure wurden 100 g gepulvertes Kaliumbichromat portionenweise eingetragen und nach der Beendigung der Kohlensäureentwickelung die dunkelgrüne Lösung bis zur passenden Concentration eingedampft. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle sind zur weiteren Verarbeitung genügend rein.

Kalium-Natrium-Doppelsalz.

Wenn man die concentrirte wässerige Lösung des Kaliumsalzes unter Erwärmen mit gepulvertem Kochsalz sättigt, so krystallisirt aus der erkalteten Flüssigkeit eine grosse Menge sehr schön ausgebildeter, fast schwarzer Pyramidentetraëder eines Kalium - Natrium - Chromoxydoxalats, welches in Form und Zusammensetzung dem beschriebenen Aluminiumsalz entspricht. Zur Reinigung krystallisirt man das Salz wiederholt aus heisser, gesättigter Lösung um.

Die Analyse wurde folgendermaassen ausgeführt.

a) Bestimmung der Oxalsäure. Da die Titrationsversuche mit Kaliumpermanganat wegen der Unmöglichkeit den Endpunkt deutlich zu erkennen, mangelhafte Resultate gaben, so musste nach einer gewichtsanalytischen Methode gesucht werden. Da man aus Chromoxyd enthaltender Lösung die Oxalsäure nicht quantitativ mit Chlorcalcium fällen kann, so musste das Chromoxyd vorher ausgeschieden werden.

Da nun Ammoniak, kohlensaure und ätzende Alkalien das Chromoxyd aus oxalsauren Lösungen entweder garnicht oder nur sehr unvollständig fällen, es aber bekannt ist, dass durch Ammoniak das Chromoxyd dann fast vollständig ausfällt, wenn gleichzeitig Eisenoxydsalze in hinreichender Menge zugegen sind, so wurde vor der Fällung des Chromoxyds mit Ammoniak eine hinreichende Menge von reinem Eisenchlorid zugefügt und die Fällung zwei Mal wiederholt.

Das gesammte die Oxalsäure enthaltende Filtrat wurde mit Essigsäure genau neutralisirt und mit einer neutralen Chlorcalciumlösung gefällt.

Die so erhaltenen Resultate fielen hinreichend genau aus.

Ber. für $K_2Na_4(C_2O_4)_3 + Cr_2(C_2O_4)_3 + 8\,H_2O$.

C_2O_4 55,70 pCt.

Angew. Subst.	CaO in Gr.	C_2O_4 in Gr.	C_2O_4 in pCt.
0,6343 g.	0,2240	0,351937	55,48
0,9313 „	0,3301	0,518635	55,65

b) Die Bestimmung des Krystallwassers wurde, wie bei dem entsprechenden Aluminiumsalz angegeben ist, ausgeführt.

Ber. für $8\,H_2O$ 15,23 pCt.

Angew. Subst.	Wasser in Gr.	Wasser in pCt.
0,9582 g.	0,1452	15,15
0,9177 „	0,1410	15,36
0,8670 „	0,1334	15,38
1,0355 „	0,1572	15,18

c) Kalium und Natrium wurden zusammen als Sulfate bestimmt und aus der darin enthaltenen Schwefelsäure das Verhältniss des Kalium und Natrium berechnet.

K theoretisch 8,25 pCt.

Na „ 9,75 „

Angew. Subst.	K+Na Sulfate.	$BaSO_4$	K in gr.	Na in gr.	K in pCt.	Na in pCt.
1,0338 g.	0,4939 g.	0,7624 g.	0,085834	0,100141	8,30	9,69
1,7852 „	0,8640 „	1,3147 „	0,154540	0,168530	8,66	9,44

d) Die Chrom-Bestimmungen wurden nach zwei Methoden ausgeführt.

I. 0,5 bis 1 Gramm des Salzes wurde in einer Platinschale abgewogen, in Wasser gelöst, Natronlauge zugegeben und mittelst eines Stromes von 10 bis 15 ccm Knallgas in der Minute, 12 Stunden elektrolysirt.

Dann wurde die Flüssigkeit sorgfältig in ein Becherglas gebracht, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, in geringem Ueberschuss Jodkalium eingetragen und das freigewordene Jod mit $Na_2S_2O_3$ titrirt.

1 ccm. $Na_2S_2O_3$ = 0,012566 Gr. Jod.

1 „ Jodlösung = 0,012113 „ „

Agw. Subst.	$Na_2S_2O_3$ ccm.	Jodlösung ccm.	Cr in Gr.	Cr in pCt.
0,7131 g.	46,2	1,4	0,07786	10,92
0,6774 „	44,0	1,7	0,07354	10,85
0,5662 „	36,4	1,0	0,063029	11,13
0,6460 „	44,0	3,9	0,069209	10,71

Cr theoretisch 11,08 pCt.

II. Das Salz wurde abgewogen, mit concentrirter Schwefelsäure bis zur Zerstörung der Oxalsäure erhitzt, das Chrom mit Ammoniak als Chromhydroxyd gefällt und als Chromoxyd gewogen.

Nach beiden Methoden wurden übereinstimmende Resultate erhalten.

Angew. Subst.	Cr_2O_3 in Gr.	Cr in Gr.	Cr in pCt.
1,7852 g.	0,2963	0,20334	11,39
1,0338 „	0,1722	0,11820	11,43

Das vorstehend beschriebene Salz lässt sich nur aus heissgesättigter Lösung krystallisiren. Aus kalten Lösungen krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten das Kaliumsalz aus, während das Natriumsalz in Lösung bleibt.

Mangan-Chromoxalat.

Ausser den Oxalaten der Alkali- und Erdalkalimetalle vermögen sich noch einige Oxalate gewisser Schwermetalle mit den Oxalaten der Eisengruppe zu verbinden. Die in Wasser unlöslichen Oxalate des Cadmiums und Mangans, lösen sich in den concentrirten Lösungen des Chromoxyd-Thonerde- und Eisenoxydoxalats leicht auf und aus diesen Lösungen erhält man durch Eindampfen krystallisirbare Doppelsalze. Andere nahverwandte Schwermetalloxalate wie diejenigen des Zink, Nickels, Cobaltoxyduls und Kupferoxyds lösen sich dagegen in den Lösungen der Sesquioxydoxalate nicht auf.

Von den hierher gehörigen Verbindungen habe ich vorläufig nur das Mangan - Chromoxydoxalat dargestellt und analysirt.

Eine bestimmte Menge der Oxalsäure wurde in zwei gleiche Theile getheilt, die eine Hälfte mit der berechneten Menge Chromoxyd gesättigt und die andere durch kohlensaures Manganoxydul in Manganoxalat übergeführt. Das Manganoxalat wurde in der zum Sieden erhitzten Lösung des Chromoxalats aufgelöst und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft. Nach langem Stehen scheiden sich langsam dunkelblaue, nicht reguläre Krystalle aus, welche wiederholt aus wenig lauwarmen Wasser auskrystallisirt wurden. Kocht man die

Lösung dieses Salzes längere Zeit, so zersetzt es sich vollständig, indem sich Manganoxalat ausscheidet und andere nicht näher untersuchte Salze gebildet werden. Aus diesem Grund misslingt die Darstellung bisweilen.

Die Analyse des Salzes wurde wie folgt ausgeführt.

a) Das Krystallwasser wurde durch Wägen im Chlorcalciumrohr bestimmt.

Ber. für 3 $(MnC_2O_4) + Cr_2 (C_2O_4)_3 + 18 H_2O$. H_2O 28,94 pCt.

Angew. Subst.	Wasser in Gr.	Wasser in pCt.
0,4106 g.	0,1206	29,36

b) Das Mangan wurde durch Fällen der mit Weinsäure und Ammoniak versetzten Lösung des Salzes mit Schwefelammonium bestimmt.

Mangan theoretisch 14,68 pCt.

Angew. Subst.	MnS in Gr.	Mn in Gr.	Mn in pCt.
0,6333 g.	0,1455	0,091887	14,50

c) Zur Bestimmung des Chroms wurde die Oxalsäure durch Eindampfen mit concentrirter Schwefelsäure zerstört, in der Lösung des Rückstandes das Chrom mit Ammoniak gefällt, diese Fällung zur vollständigen Entfernung des Mangans nochmals in Salzsäure gelöst, wiederholt gefällt und das Chrom als Chromoxyd gewogen.

Chrom theoretisch 9,36 pCt.

Angew. Subst.	Cr_2O_3 in Gr.	Cr in Gr.	Cr in pCt.
0,2210 g.	0,0328	0,022614	10,23
0,6126 „	0,0935	0,064166	10,47

d) Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde die Lösung des Salzes mit der drei- bis vierfachen Menge Eisenchlorid versetzt und mit Schwefelammonium und überschüssigem Ammoniak das Eisen, Chrom und Mangan gefällt. Im Filtrat wurde die Oxalsäure nach Neutralisation mit Essigsäure mit Chlorcalcium gefällt.

C_2O_4 theoretisch 47,02 pCt.

Angew. Subst.	CaO in Gr.	C_2O_4 in Gr.	C_2O_4 in pCt.
0,3253 g.	0,0975	0,153186	47,08

Cobaltsalze.

Es ist bekannt, dass bei der quantitativen Abscheidung des Cobalts durch Elektrolyse der Oxalatlösung nach der Methode von Classen die Flüssigkeit vorübergehend eine intensiv grüne Farbe annimmt. Ueber die Ursache dieser Erscheinung war bisher nichts sicheres bekannt. Classen ist es zwar gelungen, aus solchen grün gewordenen Lösungen dunkelgrüne Krystalle abzuscheiden; er hat indessen den Gegenstand nicht weiter verfolgt. Dr. Kehrmann hat nun früher[1]) ein oxalsaures Doppelsalz des Cobalts beschrieben, welches durch Auflösen von Cobaltsesquihydroxyd $Co_2 (OH)_6$ in einer concentrirten Lösung von saurem Kaliumoxalat erhalten worden war, und dessen Eigenschaften darauf hinweisen, dass es ein dem bekannten Kalium-Ferridoxalat $3 (K_2C_2O_4) + Fe_2 (C_2O_4)_3 + 6 H_2O$ entsprechendes Doppelsalz des Cobaltoxydoxalates mit Kaliumoxalat sei. Die Formel $3 (K_2C_2O_4) + Co_2 (C_2O_4)_3 + 6 H_2O$ war damals nur durch eine Oxalsäurebestimmung bewiesen worden. Da die durch Elektrolyse erhaltene grüne Lösung in der Nuance grosse Aehnlichkeit mit der Lösungsfarbe des früher beschriebenen festen Salzes zeigt, so habe ich mit Erlaubniss von Herrn Prof. Classen seine Versuche fortgeführt, und es ist mir in der That gelungen, aus der durch Elektrolyse erhaltenen Flüssigkeit das von Dr. Kehrmann früher beschriebene grüne Salz mit allen seinen Eigenschaften und in zur vollständigen Analyse genügender Quantität und Reinheit darzustellen.

Um Lösungen zu erhalten, welche an der Verbindung genügend reich waren, sind verschiedene Versuche angestellt worden. Folgendes Verfahren hat sich als zweckentsprechend erwiesen.

10 g. Cobaltoxyduloxalat wurden in der zur Auflösung eben ausreichenden Menge einer gesättigten Lösung von Kaliumoxalat siedend gelöst, die erkaltete Flüssigkeit in einer geräumigen Platinschale mittelst eines Stromes von 5 ccm. Knallgas in der Minute elektrolysirt und durch zeitweisen Zusatz von kleinen Mengen Eisessig stets schwach sauer gehalten. Sofort bilden sich an der positiven Elektrode grüne Streifen, während sich auf der Platinschale metallisches Cobalt abscheidet. Dieses Verhalten deutet darauf hin, dass der primär an der positiven Elektrode freiwerdende Sauerstoff im Entstehungszustande das Cobaltoxydul höher oxydirt, während der

[1]) Ber. XIX; 3101.

Wasserstoff zur Abscheidung metallischen Cobalts Veranlassung giebt. Nach Verlauf von 2—3 Stunden hat die grüne Farbe das Maximum ihrer Intensität erreicht. Diese Lösung wurde nun in ein Becherglas gegossen und vorsichtig mit Alkohol in kleinen Antheilen versetzt. Hierdurch fällt Cobaltoxydulkaliumoxalat und dann Kaliumoxalat aus, welches abfiltrirt wurde. Wenn die Flüssigkeit durch erneuten Zusatz von wenig Alkohol kein Kaliumoxalat mehr abschied, wurde durch einen grossen Ueberschuss des Fällungsmittels ein dichter blaugrüner krystallinischer Niederschlag erhalten, welcher aus schon ziemlich reinem Doppelsalz bestand und durch Auflösen in wenig kaltem Wasser und Versetzen mit Alkohol leicht in schönen dunkelgrünen Krystallen erhalten werden konnte.

Analyse.

a) Das Cobalt wurde in bekannter Weise mittelst Elektrolyse bestimmt.

b) Das Kalium wurde in der von der elektrolytischen Abscheidung des Cobalts herrührenden alkalischen Lösung durch Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt.

c) Zur Bestimmung der Oxalsäure wurde zunächst das Cobalt durch Schwefelammonium ausgefällt und in dem Filtrat nach genauer Neutralisation mit Essigsäure die Oxalsäure mit Chlorcalcium gefällt.

d) Das Wasser wurde wie gewöhnlich durch Wägen im Chlorcalciumrohr bestimmt.

I. 1,1753 g. gaben 0,1412 g. Cobalt und 0,6120 g. Kaliumsulfat.

II. 1,0508 g. gaben 0,1236 g. Cobalt und 0,5480 g. Kaliumsulfat.

III. 0,4440 g. gaben 0,1506 g. Calciumoxyd entsprechend 0,2366 g. C_2O_4.

	Berechnet:	Gefunden:			
für $3(K_2C_2O_4) + Co_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$		I	II	III	
Co	11,94	12,01	11,76	—	pCt.
K	23,59	23,37	23,41	—	„
C_2O_4	53,44	—	—	53,29	„
H_2O	10,93	11,40	—	—	„

Wie diese Analyse und ein directer Vergleich mit der früher auf anderem Wege erhaltenen Verbindung ergab, sind beide Salze identisch. 10 g. Cobaltoxalat lieferten 3—4 g. des Doppelsalzes. Die ganz befriedigende Ausbeute an der auf andere Weise nur schwierig rein zu erhaltenden Verbindung zeigt, dass die Elektrolyse bisweilen da mit Vortheil als Darstellungsmethode Anwendung finden kann, wo andere Methoden kaum zum Ziele führen.

Zu den früher angegebenen Eigenschaften ist nachzutragen, dass das Salz in wässriger Lösung stark oxydirende Eigenschaften besitzt. So wird eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz momentan zu Ferricyankalium oxydirt. Um so wunderbarer ist es, dass die wässerige Lösung der Verbindung in der Kälte ziemlich beständig ist. Beim Kochen findet schnell Entfärbung und Ausscheidung von pulverigem Cobaltoxydulsalz statt.

Es lag nahe zu untersuchen, ob nicht andere dem Cobalt verwandte Metalle unter analogen Bedingungen in Salze höherer Oxydationsstufen übergehen könnten. Die daraufhin mit Nickelkaliumoxalat ausgeführten Versuche haben ein negatives Resultat gehabt; besser fielen die Versuche mit Mangankaliumoxalat aus, dessen Lösung sich intensiv purpurroth färbt. Die Färbung ist jedoch sehr unbeständig und verschwindet nach Unterbrechung des Stromes innerhalb weniger Minuten. Die Isolirung der rothen Verbindung ist bis jetzt nicht gelungen.

Kalium-Natriumcobaltidoxalat.

In ganz entsprechender Weise wie aus Kaliumchrom- und Kaliumaluminiumoxalat mittelst Chlornatrium regulär krystallisirende Kalium-Natriumdoppelsalze entstehen, erhält man auch aus Cobaltkaliumsalz eine analoge Verbindung.

Zur Darstellung versetzt man eine bei 30^0 gesättigte Lösung des Kaliumdoppelsalzes mit der gleichen Gewichtsmenge Chlornatrium, dann unter Umrühren so lange mit Alkohol, bis dadurch eine bleibende Trübung entsteht. Man lässt das so Behandelte in der Kälte und im Dunkeln 12 Stunden stehen, giesst die über den Krystallen stehende Flüssigkeit ab, löst diese in möglichst wenig lauwarmen Wasser und versetzt wieder mit Alkohol bis zur Trübung. Die nach einigen Stunden ausgeschiedenen Krystalle sind analysenrein.

Das Salz bildet fast schwarze glänzende Pyramidentetraëder, bisweilen kombinirt mit andern Formen des regulären Systems von derselben Ausbildung wie die analog zusammengesetzten Chrom- und Aluminiumsalze.

Aus Mangel an Material konnte nur eine Cobaltbestimmung ausgeführt werden, welche ein für die Formel: $K_2Na_4 (C_2O_4)_3 + Co_2 (C_2O_4)_3 + 8 H_2O$ stimmendes Resultat gab. Cobalt theoretisch 12,24 pCt.

Angew. Subst.	Co in Gr.	Co in pCt.
0,7337 g.	0,0900	12,26

Baryum-Cobaltidoxalat.

Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung des Kaliumcobaltoxalats mit einer verdünnten Chlorbaryumlösung, so erhält man einen grünen undeutlich krystallinischen Niederschlag des Baryumsalzes.

Derselbe wurde abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen.

Die Analyse des im Exsiccator getrockneten Salzes wurde folgendermaassen ausgeführt.

a) Das Baryum wurde durch Erwärmen des fein gepulverten Salzes mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salzsäure in Baryumsulfat übergeführt. Da sich das geglühte Baryumsulfat noch etwas cobalthaltig zeigte, wurde dieses mit heisser Chlorwasserstoffsäure ausgezogen und nochmals gewogen.

b) Das Cobalt wurde im Fitrat vom Baryumsulfat nach dem Verjagen der zugesetzten Salzsäure elektrolytisch bestimmt.

c) Das Wasser wurde im Chlorcalciumrohr aufgefangen.

I 0,9259 g. gaben 0,5046 g. Baryumsulfat.
II 0,9259 g. „ 0,0842 g. Cobalt.
III 1,0119 g. „ 0,1699 g. Wasser.

	Berechnet:	Gefunden:		
für $3 (BaC_2O_4) + Co_2 (C_2O_4)_3 + 12 H_2O$		I	II	III
Ba	32,32	32,05	—	—
Co	9,23	—	9,09	—
H_2O	16,96	—	—	16,79
C_2O_4	41,47	—	—	—

Das beschriebene Salz bildet haarfeine in kaltem Wasser sehr wenig, in warmem ziemlich lösliche grüne Nädelchen. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Entfärbung. In Alkohol ist das Salz unlöslich.

Strontium-Cobaltsalz.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Chlorstrontiumlösung zu einer nicht zu verdünnten Lösung des Kaliumsalzes, in Gestalt haarfeiner, concentrisch gruppirter grüner Nädelchen allmählich aus.

Dasselbe gleicht dem Baryumsalz in allen Eigenschaften ist aber in Wasser viel leichter löslich, in Alkohol unlöslich.

Die vorstehend beschriebenen grünen Cobaltoxydoxalate können auch erhalten werden, wenn wässerige, neutrale, mit Kaliumoxalat im Ueberschuss versetzte Cobaltoxydulsalzlösung mit Wasserstoffsuperoxyd auf 70 bis 80° kurze Zeit erwärmt und dann mit Essigsäure angesäuert werden.

Die Lösungen färben sich zuerst dunkelviolet und dann plötzlich unter heftiger Gasentwicklung intensiv grün. Aus den so erhaltenen Lösungen können die Salze durch Alkohol krystallinisch abgeschieden werden.

Zusammenstellung der Resultate.

In der ersten Arbeit ist gezeigt worden, dass das nach der Methode von Messinger und Vortmann erhaltene rothe Thymoljodid, erstens die eine Hälfte des Jodes an Stelle von Kernwasserstoff enthält, während die zweite Hälfte in bisher noch unerklärter Art und Weise gebunden ist, und zweitens ein Derivat des von Dianin durch Oxydation wässeriger Thymollösung mit neutralen Eisenchlorid dargestellten Dithymols ist.

Zur besseren Charakterisirung des Dithymols wurde dessen Acetyl und Benzoylester dargestellt, sowie durch den Nachweis der Unmöglichkeit der Einführung von Nitrosogruppen in das Dithymol mittelst salpetriger Säure wahrscheinlich gemacht, dass dasselbe die Kohlenstoffbindung der beiden Benzolkerne in Parastellung zu den Hydroxylen enthält.

In der zweiten Arbeit ist eine Reihe von bisher unbekannten regulär-hemiedrisch krystallisirenden oxalsauren Trippelsalzen und Doppelsalzen von den Sesquioxyden der Eisengruppe sowie die zur Analyse derselben angewandten Methoden eingehend beschrieben.

Es sind folgende Salze dargestellt worden.

Eisendoppelsalz:

$K_4Na_2\ (C_2O_4)_3 + Fe_2\ (C_2O_4)_3$.

Aluminiumdoppelsalze:

$3\ (K_2C_2O_4) + Al_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O$.

$K_2Na_4\ (C_2O_4)_3 + Al_2\ (C_2O_4)_3 + 8\ H_2O$.

Chromdoppelsalze:

$K_2Na_4(C_2O_4)_3 + Cr_2\ (C_2O_4)_3 + 8\ H_2O$.

$3\ (MnC_2O_4) + Cr_2\ (C_2O_4)_3 + 18\ H_2O$.

Cobaltdoppelsalze:

$3\ (K_2C_2O_4) + Co_2\ (C_2O_4)_3 + 6\ H_2O$.

$K_2Na_4\ (C_2O_4)_3 + Co_2\ (C_2O_4)_3 + 8\ H_2O$.

$3\ (BaC_2O_4) + Co_2\ (C_2O_4)_3 + 12\ H_2O$.

$3\ (SrC_2O_4) + Co_2\ (C_2O_4)_3 + 12\ H_2O$.

Ferner wurde als neue Methode zur Darstellung der Cobaltsesquioxyddoppeloxalate, die Elektrolyse und die Oxydation durch Wasserstoffsuperoxyd von Cobaltoxyduloxalaten beschrieben.